

10/511242

Rec'd PONTO 13 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRETER ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/089507 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 3/22, 3/08, C09D 5/24

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE). SCHINZEL, Marcus [DE/DE]; Hauptstrasse 126 III, 65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04057

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 2003 (17.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 17 624.8 20. April 2002 (20.04.2002) DE  
102 47 691.8 12. Oktober 2002 (12.10.2002) DE  
102 56 286.5 3. Dezember 2002 (03.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).

(71) Anmelder und  
(72) Erfinder: GROS, Georg [DE/DE]; Hauptstrasse 59, 77728 Oppenau (DE).

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Kaiserstrasse 1, 53840 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: MIXTURE FOR APPLYING A NON-CORROSIVE, POLYMER COATING WHICH CAN BE SHAPED IN A LOW-ABRASIVE MANNER, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: GEMISCH ZUM AUFBRINGEN EINES POLYMEREN KORROSIONSBESTÄNDIGEN VERSCHLEISS-ARM UMFORMBAREN ÜBERZUGS UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN DIESES ÜBERZUGS

(57) Abstract: The invention relates to a mixture for applying a polymer, non-corrosive, electroconductive coating which can be shaped in a low-abrasive manner, to a base. Said mixture contains at least one substance A in the form of electroconductive hard particles, at least one substance B in the form of very soft or soft, inorganic, sliding, electroconductive or semiconductive particles, and/or at least one substance C in the form of metallic, soft or hard, electroconductive or semiconductive particles and/or soot, and optionally other constituents such as an anticorrosion pigment D, the sum of the parts by weight of the inorganic sliding particles B and the metallic particles and/or soot C amounting to between 0.25 and 99.5 % of the parts by weight of the water-insoluble or only slightly water-soluble pigmentation S (A + B + C), and the size of the electroconductive hard particles A amounting to less than 10  $\mu\text{m}$  in relation to the particle size transfer value  $d_{99}$ . The invention also relates to a method for producing a non-corrosive, viscoplastic coating on a base, said coating containing polymer and inorganic particles, and to an electroconductive coating containing polymer and inorganic particles.

WO 03/089507 A1

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie ggf. weitere Bestandteile wie z.B. ein Korrosionsschutzpigment D enthalten kann, wobei die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen gleitfähigen Partikel B und den metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 99,5 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und wobei die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  weniger als 10  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage. Die Erfindung betrifft ferner einen Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen Überzug.



**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen  
verschleißarm umformbaren Überzugs und Verfahren zum Herstellen dieses  
Überzugs**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, die gegebenenfalls vorher mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung überzogen und anschließend gegebenenfalls mit einer Vorbehandlung beschichtet wurde. Der Überzug soll insbesondere als Schweißprimer dienen.

Heute werden in Großserie Schweißprimer der 1. Generation im Automobilbau eingesetzt, die aus Gründen des Korrosionsschutzes chromhaltig sind, weil es bis heute sehr schwierig ist, im Korrosionsschutz gleichwertige und zugleich umweltfreundlichere Bestandteile anstelle von Chrom-haltigen Verbindungen einzusetzen. Die zum elektrischen Schweißen erforderliche elektrische Leitfähigkeit der etwa 2,5 bis 9 µm dicken polymeren Beschichtungen wird durch einen sehr hohen Gehalt an pulverigem metallischen Zink eingebettet in einer polymeren Matrix erworben. Aufgrund von Feuchtigkeit in jeder polymeren Beschichtung neigt jedoch metallisches Zink schnell zur Oxidation unter Bildung von weißen Ausblühungen (Weißrost). Durch die Oxidation des Zinkpulvers kann sich jedoch die korrosionsschützende Wirkung und die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Zinks allmählich mit fortschreitender Weißrostbildung aufbrauchen. An die begrenzt korrosionsbeständigen Schweißprimer der ersten Generation werden auch bezüglich der elektrischen Schweißbarkeit nur gewisse Anforderungen gestellt: Es genügt, wenn von einem Schweißautomaten 600 Schweißpunkte durch zwei aufeinander liegende, beidseitig beschichtete Stahlbleche von etwa 0,5 bis 2,0 mm Dicke gesetzt werden können, bevor die Schweißelektroden neu bearbeitet oder ausgetauscht werden. Der Aufbau der Beschichtungen auf den Stahlblechen umfaßt dabei typischerweise zuerst eine Schicht von Zink oder einer Zinklegierung von etwa 2 bis 7,5 µm Dicke, darauf eine Vorbehandlungsschicht von etwa 0,01 bis 1,0 µm Dicke und schließlich eine Schweißprimerschicht von einer Dicke von deutlich unter 10 µm Dicke. Es sind daher bei jeweils drei verschiedenen,

übereinander aufgebrachten, jeweils doppelseitigen Beschichtungen insgesamt 2 Bleche mit 12 Schichten bei jedem Schweißpunkt durchzukontaktieren.

An Schweißprimerbeschichtungen der 2. Generation werden für den Einsatz im Automobilbau jedoch weitaus höhere Anforderungen gerichtet: 1.) Die Korrosionsbeständigkeit eines Flansches aus zwei Blechen soll trotz Chromfreiheit etwa um den Faktor drei höher sein, da hier das erfolgreiche Durchstehen eines extrem aggressiven Korrosionsschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 mit 20 anstelle nur 10 Zyklen à jeweils einer Woche Dauer mit Salzsprühtests, Kondenswassertests und Rekondensieren ohne das Erscheinen von Rotrost gefordert wird. Über die Testdauer von 20 Wochen wirkt sich der Test progressiv stärker aus. 2.) Beim elektrischen Schweißen soll die mit einem Schweißautomaten erreichbare Zahl an Schweißpunkten entsprechend bei mindestens 1200 statt nur bei 600 liegen, bevor die Schweißelektroden ausgetauscht oder nachgearbeitet werden. 3.) Für die in immer stärkerem Ausmaß im Automobilbau genutzte Klebetechnik anstelle des Schweißens ist es erforderlich, daß die Anforderungen an die Haftfestigkeit zwischen Unterlage und Zink-haltiger Beschichtung, zwischen Zink-haltiger Beschichtung und Vorbehandlungsschicht, zwischen Vorbehandlungsschicht und Schweißprimerschicht sowie zwischen Schweißprimerschicht und Klebeschicht auch mindestens genau so hoch sind wie bei der 1. Generation der Schweißprimer, wobei die 1. Generation der Schweißprimer oft dünner aufgetragen wird (2,5 bis 3 µm, aber dann frei von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln) als die absehbare 2. Generation der Schweißprimer aus Gründen der hohen Korrosionsanforderungen und mit der Schichtdicke auch die Haftfestigkeitsanforderungen wachsen. 4.) Außerdem wäre es vorteilhaft, wenn der Schweißprimer sich auch bei anderen Arten des Schweißens anstelle des Widerstandsschweißens hervorragend bewähren würde, da auch am Einsatz alternativer Schweißtechnik intensiv gearbeitet wird. Hierbei wird gehofft, daß mit der 2. Generation der Schweißprimer auch die arbeitsintensive und kostspielige Hohlraumversiegelung und ggf. auch die Nahtabdichtung entfallen kann.

Außerdem ist es erforderlich, daß mit Schweißprimer beschichtete Bleche, die im Automobilbau verarbeitet werden, problemlos umgeformt werden können. Hierbei

ist insbesondere ein verschleißarmes Börteln, Umbörteln, Tiefziehen oder/und Verpressen in großen Pressen erforderlich, bei dem das entsprechende Werkzeug nicht zu stark und zu schnell abgearbeitet wird und die Schweißprimerbeschichtung nicht zerstört, abgetragen, abgerissen oder ernsthaft beschädigt wird. Das betrifft 5 insbesondere die in einer organischen Matrix eingebundenen anorganischen Anteile im Schweißprimer.

Die Publikationen des Standes der Technik zu elektrisch leitfähigen, mindestens ein Harz enthaltenden und gegebenenfalls schweißbaren Beschichtungen beschreiben oft den Einsatz von Graphit, Ruß, Aluminium, Nickel, Zink oder/und 10 Ferrolegierungen wie z.B. Eisenphosphiden auf Basis von Gemischen aus FeP, Fe<sub>2</sub>P und offenbar nicht vermeidbaren Verunreinigungen. Üblicherweise wird bei den Eisenphosphiden von Ferrophos®-Pulvern der Occidental Chemical Corp. (=OxyChem, vormals Hooker Chem. and Plastics Corp.) ausgegangen, bei denen die Qualitäten HRS 2132 bzw. HRS 3095 eine mittlere Partikelgröße von 3,3 µm 15 bzw. 2,8 µm nach Herstellerangaben aufweisen, aber einen erheblichen Anteil Überkorn enthalten, der an dem Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> von 16 µm bzw. 12 µm erkennbar ist. Alle der Anmelderin bekannten Publikationen, die Eisenphosphid als Zusatz für Beschichtungsgemische benennen, gehen von diesen Ferrophos®-Pulvern aus. Diese Pulverqualitäten werden offensichtlich bei allen 20 diesen Publikationen ungemahlen eingesetzt, denn Mahlungen werden bestenfalls in einem Gemisch aus mindestens drei Komponenten vorgenommen, wobei oft das Untermischen im Vordergrund steht, aber die Korngrößen kaum oder gar nicht verringert werden sollten. Die Mahlungen für die Herstellung von Lacken und ähnlichen Beschichtungen sind bekanntermaßen oft nur Mischverfahren oder 25 vergleichsweise schwache Mahlungen, zumal sie meistens in einer organischen Suspension mit einem vergleichsweise geringen Eisenphosphidgehalt vorgenommen werden. Da Eisenphosphide hart und spröde sind, erfordern sie eine kräftige Mahlung ohne Anwesenheit jeglicher oder in Anwesenheit von möglichst wenigen, die Mahlwirkung beeinträchtigenden Substanzen. Außerdem ist die 30 Mahlung von feinteiligen Phosphiden nicht ungefährlich.

US 6,008,462 lehrt flüssige Beschichtzungszusammensetzungen für schweißbare, Seewasser-feste Primer mit einem Gehalt an metallischen Eisenpartikeln. In der

Beschreibungseinleitung dieser Patentschrift werden Probleme beschrieben, die bei der Verwendung von Eisenphosphiden in Primerbeschichtungen auftreten und die ähnlich auch in US 5,260,120 angeführt werden: Hierzu gehören die außerordentlich abrasive Wirkung der Eisenphosphidpartikel bei Werkzeugen und der hohe 5 Reibungskoeffizient derartiger Beschichtungen. Diese Probleme werden in diesen Publikationen gelöst, indem Eisenpartikel anstelle von Eisenphosphidpartikeln in der Primerbeschichtung eingesetzt werden oder indem zusätzlich auf die Eisenphosphidpartikel enthaltende Beschichtung ein dünner polymerer Topcoat aufgebracht wird, der die Schweißbarkeit der derart beschichteten Bleche nicht zu 10 sehr beeinträchtigen soll.

US 4,889,773 beschreibt Elektroden zum Widerstandsschweißen, die eine Beschichtung aus Binder und mindestens einem Phosphid, vorzugsweise auf Basis von Eisenphosphiden. Diese Beschichtung zielt nicht auf die hohen Anforderungen von Schweißprimer-Beschichtungen.

15 US 4,110,117 lehrt Zink, aliphatische Polyolsilicate und teilweise auch Eisenphosphid enthaltende Beschichtungszusammensetzungen.

US 4,011,088 schützt rein anorganische Beschichtungen auf Basis von Eisenphosphid- oder/und Nickelphosphidpartikeln, die in wasserlöslichem Silicatbinder eingebettet sind.

20 WO 96/29372 betrifft Zusammensetzungen, die neben Bindeharz Zink, Graphit und ggf. weitere Komponenten wie z.B. Eisenphosphid enthalten.

Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von Schweißprimer-Beschichtungen auf metallischen Substraten, bei denen die Schweißprimer-Beschichtung weniger als 9 µm haben soll, ist es aufgefallen, daß Eisenphosphid- 25 Überkorn nicht nur zu einer inhomogen erscheinenden Beschichtung führt, sondern auch störende, hoch aus der Beschichtung herausragende Spitzen bildet und beim Umformen zu starkem Verschleiß Anlaß gibt. Erste Umformversuche unter Einsatz von ungemahlen zugesetzten Eisenphosphid-Pulverqualitäten zeigten einen erheblichen Abrieb und eine mangelnde Eignung zum Umformen in der 30 Serienfertigung.

Es bestand daher die Aufgabe, Beschichtungen vorzuschlagen, die für die verschleißarme Umformung z.B. von Stahlblechen, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie verarbeitet werden, in der Serienfertigung geeignet sind. Diese Beschichtungen sollen trotz der ein- oder sogar beidseitigen Beschichtung z.B. 1.) 5 mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung, 2.) mit einer dünnen Vorbehandlungsschicht, die einen Korrosionsschutz sowie einen Haftgrund für den nachfolgenden Primer darstellt, und 3.) mit einer 0,5 bis 10 µm dicken Schweißprimer-Beschichtung ausreichend elektrisch leitfähig sein, um gut schweißbar zu sein. Das Verfahren zum Herstellen der Schweißprimer- 10 Beschichtung soll außerdem möglichst einfach, serientauglich und kostengünstig sein.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. 15 ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder 20 weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln wie z.B. Graphit oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie mindestens ein Bindemittel und jeweils mindestens 25 einen Vernetzer oder/und einen Photoinitiator sowie gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine nachvernetzende Verbindung, ein Additiv, ein Korrosionsschutzpigment D, einen nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitor, ein organisches Lösemittel oder/und Wasser enthält, wobei A, B und C wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Pigmente sind, wobei die 30 Summe der Gewichtsanteile der anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 95 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und wobei die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen

auf den Durchgangswert  $d_{99}$  gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments weniger als 10  $\mu\text{m}$  beträgt. Basis ist eine Präparation der Suspension, wie sie bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben wird.

Der Gegenstand der Patentanmeldungen DE 102 47 691 und DE 102 56 286 wird bezüglich der Angaben zu Beispielen, Vergleichsbeispielen, Prüftechniken, Partikelbezogenen Angaben wie z.B. Art, Größe, Größenverteilungen und Eigenschaften, sowie zu Eigenschaften und Zusammensetzungen der Gemische und Beschichtungen sowie zu Beschichtungen und Verfahrensschritten ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.

- 10 Die Unterlage kann insbesondere eine aus Stahl, aus Edelstahl, aus mindestens einer Aluminium- oder/und Magnesiumlegierung sein, wobei es sich um Bleche, Platten, Stangen bzw. kompliziert geformte Teile oder bereits gefügte Komponenten handeln kann. Vorzugsweise handelt es sich um Bleche aus einer Aluminiumlegierung oder Stahl.
- 15 Der Überzug kann in beliebigem Umfang auf die Unterlage aufgebracht werden, z.B. nur auf eine oder auf beide Seiten z.B. eines Bleches, gegebenenfalls einschließlich mindestens einer Kante oder aber nur in bestimmter Breite oder in bestimmtem Muster, so daß z.B. Randbereiche hiermit unbeschichtet bleiben können.
- 20 Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie dienen unter anderem als Barrierepartikel, ohne selber besonders korrosionsbeständig sein zu müssen. Dennoch ist es bevorzugt, daß die Partikel A chemisch etwas stabiler oder/und stärker korrosionsbeständig sind, insbesondere gegenüber Wasser und schwach basischen Medien.
- 25 Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A sind insbesondere ausgewählt aus solchen auf Basis von Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silicat oder/und Silicid. Sie sind vorzugsweise derartige Verbindungen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Kalzium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lanthanid, Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn oder/und Zirkonium. Ihre elektrische Leitfähigkeit kann gegebenenfalls wesentlich

auf einem besonderen Dotierungszusatz oder/und Gehalt an einer weiteren, besser elektrisch leitfähigen Phase oder/und an einer besser elektrisch leitfähigen Beschichtung beruhen. Besonders bevorzugte Substanzen sind Eisenphosphat, Manganphosphat, Nickelphosphat, Zinkphosphat oder/und weitere Phosphate auf Basis von Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink oder/und weiteren Übergangsmetallen, Phosphide auf Basis von Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel, Titan, Zirkonium oder/und gegebenenfalls weiteren Übergangsmetallen, Boride auf Basis von Titan oder/und anderen Übergangsmetallen, Carbide erhöhter elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. Siliciumcarbid mit besonders hoher elektrischer Leitfähigkeit bzw. Silicide wie z.B. auf Basis von Molybdän oder/und anderen Übergangsmetallen.

Besonders bevorzugt sind hierbei Oxide hoher elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide mit einer Strukturchemie auf Basis von mindestens einem Spinell wie z.B.  $Fe_3O_4$  oder  $(Cu,Fe,Mn,Ni,Ti,Zn)_3O_4$ , auf Basis von mindestens einem Oxid mit einem unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und von vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit wie z.B.  $SnO_{2-x}$  oder  $TiO_{2-x}$  mit  $x$  z.B. im Bereich von 0,02 bis 0,25 bzw. auf Basis von mindestens einem Phosphid, das insbesondere durch Wasser und verdünnte Säuren nur wenig oder nicht angegriffen werden kann und eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Der Graphit ist vorzugsweise mikrokristallin und weist insbesondere mehr als 97,0 Gew.-% C auf.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Substanzen auf Basis von Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B.  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $FeMn_2O_4$  oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Bорiden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden insbesondere von Übergangsmetallen bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und gegebenenfalls weitere metallische Partikel oder/und Ruß C enthalten ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinn-haltigen Legierungen,

insbesondere Oxide im wesentlichen auf Basis von Spinellen vorzugsweise von Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Vanadium, Titan oder/und Zink oder/und im wesentlichen auf Basis von elektrisch leitfähigen Oxiden mit unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt wie z.B.  $TiO_{1,95}$ , oder/und

5 insbesondere Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn, insbesondere auf Basis von Phosphiden, vorzugsweise auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinn-haltigen Phosphiden. Als elektrisch leitfähig beschichtete Partikel sind insbesondere solche geeignet, die eine

10 elektrische Leitfähigkeit von mindestens von metallischem Zink aufweisen, insbesondere mit Graphit, Ruß, einer sonstigen Kohlenstoffart, elektrisch leitfähigem Metall, Eisenoxid, Antimon- oder/und Zinnverbindung(en) beschichtete Partikel.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Summe der Gewichtsanteile der

15 anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C vorzugsweise 0,8 bis 98 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmachen, besonders bevorzugt mindestens 1,5 % bzw. mindestens 4,5 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 8 % bzw. mindestens 14 %, insbesondere mindestens 26 % bzw.

20 besonders bevorzugt höchstens 96 % bzw. höchstens 90 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 84 % bzw. höchstens 78 %, insbesondere höchstens 66 %. Andererseits kann es bei einer anderen grundsätzlichen Art der Ausgestaltung der Kombination der verschiedenen Partikeltypen auch vorteilhaft sein, wenn die

25 Summe der Gewichtsanteile der anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C vorzugsweise 0,8 bis 98 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) höchstens 50 % ausmacht, vorzugsweise höchstens 44 %, besonders bevorzugt höchstens 36 % bzw. höchstens 28 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 22 % bzw. höchstens 16 %, insbesondere höchstens 12 %. Je

30 geringer der Anteil der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Gemisch ist, desto eher ist es bevorzugt, besser elektrisch leitfähige Partikel A einzusetzen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, vor allem mindestens 90 Gew.-% der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sein, einschließlich unterstöchiometrisch Sauerstoff enthaltenden Oxiden mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide oder/und Phosphide auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zink-haltigen Verbindungen bzw. deren Gemische.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A auf Basis von Borid, Carbid, Phosphat, Silicat und Silicid nicht mehr als 60 Gew.-% aller elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, besonders bevorzugt nicht mehr als 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 15 Gew.-%. Jedoch kann es bevorzugt sein, den Anteil an Eisenoxidpigment, insbesondere wie es in der Lackindustrie bekannt ist, auf Gehalte von bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt auf bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt auf bis zu 5 Gew.-%, insbesondere gar keine solchen Pigmentgehalt, einzustellen.

Die mindestens eine Substanz oder mindestens eine von mehreren Substanzen aus der Kategorie der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A weist im massiven Zustand bei Raumtemperatur vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens 100  $\Omega \cdot \text{cm}$ , besonders bevorzugt von höchstens 50  $\Omega \cdot \text{cm}$ , ganz besonders bevorzugt von höchstens 5  $\Omega \cdot \text{cm}$  auf, insbesondere einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichem pulverigen metallischen Zink, vor allem einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichen Eisenphosphidgemischen auf Basis FeP und Fe<sub>2</sub>P einschließlich Verunreinigungen.

Die mindestens eine Substanz oder mindestens eine von mehreren Substanzen aus der Kategorie der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A weist eingebettet als feine Partikel verteilt in einer polymeren Matrix auf Basis von Epoxid im Gewichtsverhältnis Partikel A : Polymer von 90 : 10 als Preßling von ca. 25 mm

Durchmesser und von 3 mm Höhe bei Raumtemperatur vorzugsweise einen elektrischen Durchgangswiderstand von höchstens 200  $\Omega\text{-cm}$ , besonders bevorzugt von höchstens 100  $\Omega\text{-cm}$ , ganz besonders bevorzugt von höchstens 25  $\Omega\text{-cm}$  auf, insbesondere einen elektrischen Widerstand nicht größer als der bei 5 Verwendung von handelsüblichem pulverigen metallischen Zink anstelle von Partikeln A, vor allem einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichen Eisenphosphidgemischen auf Basis FeP und Fe<sub>2</sub>P einschließlich Verunreinigungen als Partikel A.

Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A brauchen jedoch keine hochwertigen 10 Gleiteigenschaften aufzuweisen. Sie zeigen vorzugsweise eine Härte nach Moh's gemessen an großen Kristallen oder kompakten Komponenten von mindestens 3, vorzugsweise von mindestens 4 oder mindestens 4,5, besonders bevorzugt von mindestens 5, insbesondere von mindestens 5,5.

Bei allen Partikelgrößenbestimmungen ab 0,3  $\mu\text{m}$  mittlerer Partikelgröße ist von 15 Verteilungen gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments auszugehen. Die Suspension mit den zu messenden Partikeln wurde hierbei entsprechend den Angaben in den Beispielen und Vergleichsbeispielen vorbereitet. Bei Bestimmungen unter 0,3  $\mu\text{m}$  mittlerer Größe sind bevorzugt Messungen bzw. Auswertungen an Fotos heranzuziehen, die mit einem 20 Rasterelektronenmikroskop an auf einem Träger gut verteilten Teilchen gewonnen werden. Hierbei sollen die Partikel bei stärker als Agglomerate erkennbaren Anlagerungen getrennt als viele Einzelteilchen und nicht als einzelne Agglomerate gezählt und mindestens 400 Partikel berücksichtigt werden, um näherungsweise Verteilungen ermitteln zu können.

25 Vorzugsweise beträgt der Durchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht mehr als 8  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt nicht mehr als 7  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 6  $\mu\text{m}$ , vor allem nicht mehr als 5  $\mu\text{m}$ . Vorteilhafterweise liegt der Durchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 0,5 bis 6,5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 30 mindestens 1,5  $\mu\text{m}$  bzw. bis zu 5,5  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt im Bereich von

mindestens 2,0  $\mu\text{m}$  bzw. bis zu 4,5  $\mu\text{m}$ , vor allem im Bereich von mindestens 2,5  $\mu\text{m}$  bzw. bis zu 4,0  $\mu\text{m}$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A insbesondere eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  von nicht mehr als 2,6  $\mu\text{m}$  oder nicht mehr als 2,2  $\mu\text{m}$  oder/und im Bereich von 0,1 bis 2,5  $\mu\text{m}$  aufweisen, ganz besonders im Bereich von 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$ . Vorzugsweise liegt sie in einem Bereich bis 1,8  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 1,6  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 1,4  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,5  $\mu\text{m}$ . Als Teilchenform der elektrisch leitfähigen Partikel sind Plättchen oder linealähnliche Partikel bevorzugt, aber auch im wesentlich isometrisch geformte Partikel können vorteilhaft sein.

Vorteilhafterweise beträgt die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Durchgangswert  $d_{10}$  nicht mehr als 1,5  $\mu\text{m}$ , insbesondere nicht mehr als 1,2  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,8  $\mu\text{m}$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A vorzugsweise eine steile Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der der Durchgangswert  $d_{99}$  zum Durchgangswert  $d_{10}$  höchstens den Faktor 12 aufweist. Dieser Faktor beträgt insbesondere höchstens den Faktor 11, besonders bevorzugt von höchstens 10, ganz besonders bevorzugt von höchstens 9, vor allem von höchstens 8.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorzugsweise allein für sich vermahlen. Das Vermahlen kann hierbei für jede Partikelart A getrennt oder in Teilgemischen oder in einer Gesamtmischung aus allen Arten von Partikeln A erfolgen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beim Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorwiegend das Überkorn zerkleinert werden, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht. Eine steile Partikelgrößenverteilung der harten Pulver A, die einen hohen Anteil der Pigmentierung ausmachen, trägt wesentlich zu einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung bei. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch das Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A eine engere Partikelgrößenverteilung eingestellt wird, insbesondere dann, wenn die feinsten

Teilchen kaum zerkleinert werden oder wenn das Pulver hierbei nicht zu Staub vermahlen wird. Besonders bevorzugt ist es, nur bei den Partikelarten der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A die Partikelgrößenverteilung auf eine engere Verteilung durch Mahlen einzustellen, bei denen die mittlere Partikelgröße größer 5 als 1 µm, ganz besonders bevorzugt größer als 2 µm ist. Falls ein Gemisch aus verschiedenen elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A vorliegen sollte, kann es von Interesse sein, entweder nur das Gemisch oder/und die einzelnen Partikelqualitäten getrennt zu mahlen. Die Mahlung dieser Partikel oder dieses Partikelgemisches A ist vorzugsweise besonders stark, insbesondere unter Einsatz 10 von speziellen Mahltaggregaten. Hierbei kann es von Interesse sein, ein Mahltaggregat auszuwählen, das in der Lackindustrie normalerweise nicht eingesetzt wird, weil in der Lackindustrie meistens nur relativ schwach, nämlich üblicherweise nur ein Gemisch aus weichen oder/und harten Stoffen bzw. ein Gemisch aus polymeren oder/und anorganischen Stoffen, die nicht unbedingt in 15 Partikelform vorliegen, gemahlen wird und die Mahlbedingungen für harte Partikel schon von daher relativ schwach sind.

Falls mehr als jeweils eine Pulverqualität pro Pigmentkategorie insbesondere bei Pigment A, bei einem harten Pigment C oder/und bei einem Pigment D vorliegen sollte, weist die einzelne Pulverqualität vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße 20 auf, die etwa in der Größenordnung der mittleren Partikelgröße  $d_{50}$  des bzw. aller Arten des Pigments A liegt ( $d_{50} \pm 1 \mu\text{m}$ ) oder geringfügig kleiner ist (bis  $d_{50} - 1 \mu\text{m}$ ). Vorzugsweise weist das ggf. vorhandene mindestens eine Korrosionsschutzpigment D eine mittlere Partikelgröße auf, die ebenfalls etwa in der Größe der mittleren Partikelgröße  $d_{50}$  des Pigments A ( $d_{50} \pm 1 \mu\text{m}$ ) oder geringfügig darunter 25 liegt (bis  $d_{50} - 1 \mu\text{m}$ ). Auch diese Eigenschaften können wesentlich zur Einstellung einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung beitragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann vorzugsweise der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch 10 bis 80 Gew.-% oder/und der Anteil an 30 gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch 0,1 bis 16 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack (alle Feststoffe = 100 Gew.-%) betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten

Partikeln A hierbei mindestens 12 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%. Bei einem hohen Anteil an elektrisch leitfähigen, harten  
5 Partikeln A im Gemisch wird ein härterer, festerer, elektrisch leitfähigerer und meistens auch chemisch stabilerer Überzug erreicht, während mit einem niedrigen Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch eher ein weicherer, weniger fester, u.U. schwächer elektrisch leitfähiger Überzug erzielt wird.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen  
10 Partikeln B hierbei mindestens 0,2 Gew.-% bzw. höchstens 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% bzw. höchstens 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% bzw. höchstens 6 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Sulfiden, Seleniden und Telluriden im Gemisch nicht mehr als 5 Gew.-% bzw. besonders  
15 bevorzugt nicht mehr als 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Falls diese Substanzen weniger korrosionsbeständig sein sollten, sollte ihr Gehalt nicht zu hoch sein. Bei einem hohen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch wird ein sehr gut gleitfähiger, flexibler, weicherer Überzug  
20 gebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch ein härterer, festerer und meistens besser elektrisch leitfähiger Überzug eingestellt wird.

Die anorganischen, gleitfähigen Partikel B sind vorzugsweise solche mit sehr guten Gleiteigenschaften. Sie sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie weisen  
25 vorzugsweise Partikel mit im wesentlichen flächiger (Plättchen) oder länglicher Ausdehnung (Nadeln, Lineale) oder/und im wesentlichen entsprechende Aggregate auf. Insbesondere sind es solche auf Basis von Graphit oder/und Chalkogenid wie Sulfid, Selenid bzw. Tellurid, besonders von Graphit, Antimon-haltigem, Mangan-haltigem, Molybdän-haltigem, Wismut-haltigem, Wolfram-haltigem oder/und Zinn-haltigem Chalkogenid, vor allem von Mangansulfid, Molybdändisulfid, Wolframdisulfid oder/und Zinnsulfid bevorzugt. Sie können auch z.B. mit Kohlenstoff bzw. Graphit beschichtet sein. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch

können sie vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdänsulfid oder/und Wolframsulfid.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von  
5 gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem  
Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  in einem Bereich von 1 bis 30  
 $\mu\text{m}$  aufweisen, insbesondere in einem Bereich von mindestens 4  $\mu\text{m}$  bzw. bis 25  
 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise in einem Bereich bis 22  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem  
Bereich bis 20  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 12  $\mu\text{m}$ ,  
10 besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 14  $\mu\text{m}$ . Vorzugsweise ist  
der Durchgangswert  $d_{99}$  der Partikel B deutlich größer als der Durchgangswert  $D_{99}$   
der Partikel A, insbesondere um den Faktor 1,2 bis 10 größer, vorzugsweise um  
den Faktor 1,5 bis 8, besonders bevorzugt um den Faktor 2 bis 7. Vielfach schauen  
15 die Partikel B, wenn Sie bis zum Auftragen der Beschichtung nicht stärker  
mechanisch beansprucht werden, zu einem gewissen Anteil aus der Beschichtung  
heraus und können bei der mechanischen Beanspruchung der Beschichtung wie  
z.B. beim Reiben oder Umformen schnell zerkleinert werden, wobei diese Partikel  
als Schmiermittel allein für sich oder in Kombination mit gegebenenfalls  
vorhandenen Anteilen an Öl wie z.B. Tiefziehöl helfen.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von  
gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem  
Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen,  
vorzugsweise in einem Bereich bis 18  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich  
bis 15  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 12  $\mu\text{m}$  bzw.  
25 vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in  
einem Bereich von mindestens 3  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich  
von mindestens 5  $\mu\text{m}$ . Als Teilchenform der gleitfähigen, sehr weichen oder  
weichen Partikel B sind Plättchen bevorzugt. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch  
30 kann die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen  
Partikel B bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer sein als  
die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A,

vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

Der kristalline Graphit wird hierbei zu den Partikeln B, die übrigen Kohlenstoffarten werden wie insbesondere die verschiedensten Ruße zu den Partikeln C aufgrund 5 der meistens zu Graphit etwas unterschiedlichen Eigenschaften der Ruße gerechnet.

Die metallischen Partikel C sind vorzugsweise ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkonium oder/und mindestens einer mindestens ein solches Metall enthaltenden 10 intermetallischen Verbindung bzw. Legierung wie z.B. Ferrolegierungen wie u.a. FeCr, FeMn, FeSi bzw. FeTi, Stahl, Bronze bzw. Messing. Sie sind wasserunlöslich oder besonders schwer wasserlöslich. Vorteilhafterweise weisen sie eine geringe Härte und hohe Duktilität auf.

Vorteilhafterweise sind keine oder keine größeren Mengen ( $\leq 5$  Gew.-%) an 15 elektrisch leitfähigen Partikeln aus Metallen oder/und Legierungen oder/und gegebenenfalls auch an Ruß C vorhanden. Vorzugsweise ist der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B in dem Gemisch gleich groß oder größer als der Anteil an Metallen bzw. Legierungen oder/und Ruß C.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von 20 metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 15  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise in einem Bereich bis 12  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 10  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich von 25 mindestens 0,8  $\mu\text{m}$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5  $\mu\text{m}$ , ganz 30 besonders bevorzugt in einem Bereich bis 4  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem

Bereich von mindestens 0,1 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5 µm. Als Teilchenform der metallischen Partikel oder/und Ruß C sind ebenfalls Plättchen bevorzugt. Hierbei können auch Nanopartikel eingesetzt werden.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der metallischen Partikel oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 0,1 bis 4 größer sein als die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.
- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann der Anteil an metallischen Partikeln oder/und Ruß C im Gemisch 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack betragen. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil mindestens 0,1 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, 15 ganz besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%. Bei einem hohen Anteil an metallischen Partikeln bzw. Ruß C im Gemisch wird meistens ein weicherer, oft schwächer elektrisch leitfähiger und meistens auch weniger chemisch stabiler Überzug ausgebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an metallischen Partikeln bzw. Ruß C im Gemisch oft ein härterer, 20 festerer, meistens elektrisch leitfähigerer und vielfach chemisch stabilerer Überzug erzielt wird.

Im Gegensatz hierzu können die Korrosionsschutzpigmente D eine begrenzte Wasserlöslichkeit oder/und wasserlösliche Anteile aufweisen. Außerdem ist es bevorzugt, daß insbesondere bei Anwesenheit von Phosphid auch mindestens ein 25 anorganischer oder/und organischer Korrosionsinhibitor eingesetzt wird, wobei aber auch mindestens ein Korrosionsschutzpigment D hierfür ausreichend sein kann. Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzpigment D auf Basis von Phosphaten wie z.B. Aluminium-, Erdalkali- oder Zinkphosphat, oder/und auf Basis von Erdalkalcarbonat, Erdalkalisilicat oder/und Erdalkaliphosphosilicat. Besonders 30 bevorzugt ist ein Korrosionsinhibitor auf Basis von Amiden, Aminen,

Butansäurederivaten, Imiden oder/und Iminen. Die Korrosionsschutzpigmente D und die Korrosionsinhibitoren sind grundsätzlich bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch einen 5 Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  im Bereich von 0,03 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 6  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 10 0,5  $\mu\text{m}$ . Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der Korrosionsschutzpartikel D nicht größer oder nicht wesentlich größer ist als der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere 15 Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 4  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 3  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 2  $\mu\text{m}$  bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,05  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,1  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3  $\mu\text{m}$ . Darüber 20 hinaus ist es vorteilhaft, wenn die mittlere Korngröße aller Arten von Korrosionsschutzpartikeln D genau so groß oder nicht wesentlich kleiner ist als die mittlere Korngröße der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A. Es ist bevorzugt, die Korrosionsschutzpartikel D fein und homogen in dem Gemisch und dem daraus entstehenden Überzug zu verteilen. Die Korrosionsschutzpartikel D können eine 25 Barrierefunktion für z.B. Wasserstoffionen aufbauen und verbrauchen sich bei der Korrosion nicht anders als sich opfernde Korrosionsmittel wie z.B. metallisches Mangan oder Zink. Als Teilchenform der Korrosionsschutzpigmentpartikel D sind Plättchen bevorzugt.

Insbesonders beträgt der Gehalt an Pulvern  $\Sigma$  (B + C) zum Gesamtgehalt der 30 wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) 0,4 bis zu 65 %, vorzugsweise mindestens 1 % bzw. bis zu 60 %, besonders bevorzugt

mindestens 2 % bzw. bis zu 55 %. Dabei beträgt der Gehalt an Partikeln B zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C)$  insbesondere 0,25 bis 20 %, vorzugsweise mindestens 0,4 % bzw. bis zu 12 %, besonders bevorzugt mindestens 0,8 % bzw. bis zu 8 %. Dabei beträgt 5 der Gehalt an Pulver C zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C)$  insbesondere 0,25 bis 45 %, vorzugsweise mindestens 0,4 % bzw. bis zu 40 %, besonders bevorzugt mindestens 0,8 % bzw. bis zu 36 %.

Hierbei ist es vorteilhaft, wenn bei dem Gemisch die Summe der Gewichtsanteile 10 der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C)$  zur Summe der gesamten Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C + D)$  30 bis 99 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt sie 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bzw. bis zu 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% bzw. bis zu 96 Gew.-%.

15 Ganz besonders bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A 48 bis 68 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B 0,1 bis 6 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß C 0 bis 16 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment D 1 bis 12 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. 20 Insbesondere bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A 52 bis 62 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B 0,5 bis 4 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und 25 Ruß C 0 bis 12 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment D 2 bis 8 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Unter Umständen beträgt der Gehalt an Partikeln C mindestens 0,1 Gew.-%.

30 Vorzugsweise beträgt der Gesamtgehalt der Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C + D)$  zum Gesamtgehalt an Feststoff im Naßlack 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%. Hierbei ist zu beachten, daß bei Gesamtgehalten der Pigmentierung  $\Sigma (A + B + C + D)$  von mehr

als 80 Gew.-% eine ausreichende Elastizität der polymeren Matrix eingestellt wird, wenn stärkere Umformungen vorgesehen sind.

Die Feststoffanteile des flüssigen Gemisches bleiben vom Naßlack über den trockenen Film bis zum fertigen, daraus hergestellten vernetzten Überzugs praktisch identisch. Daher können die Feststoffanteile, des Gemisches als gleich groß angesehen werden wie im fertigen Überzug. Falls Carbonat oder ähnliche Substanzen mit gegebenenfalls flüchtigen Anteilen verwendet werden sollten, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann es vorteilhaft sein, daß ein Gehalt an organischem Gleitmittel wie z.B. Polyethylenwachs zugesetzt wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Gemisch nicht mehr als 0,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthalten, insbesondere nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften. Diese Substanzen führen oft bereits bei Gehalten zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% zu einer Beeinträchtigung der Adhäsion bzw. Kohäsion mit nachträglich aufgebrachten Beschichtungen wie z.B. weiteren Lackschichten bzw. Klebstoffen wie z.B. Epoxidharzklebstoffen bzw. Klebstoffen von Klebefolien. Insbesondere dann, wenn nicht geklebt werden sollte, kann der Anteil an organischem Gleitmittel auch erhöht sein.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, das dadurch gekennzeichnet sein ist, daß ein erfindungsgemäßes Gemisch auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.

Vorzugsweise sind alle Komponenten des Gemisches nach dem Trocknen im teilweise oder/und vollständig ausgehärteten Zustand gegenüber Wasser und schwache alkalische Medien beständig.

Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere durch Aufrakeln, Aufwalzen, Sprühen oder/und Spritzen erfolgen. Ein derartiger Auftrag erfolgt vorzugsweise auf einem Band, das vorbeschichtet sein kann. Bei einem Auftrag auf Teile ist das Spritzen besonders bevorzugt. Der Auftrag soll möglichst 5 gleichmäßig aufgetragen werden und von möglichst gleicher Dicke erfolgen.

Das Gemisch kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 320 °C getrocknet werden, wobei auch eine Luftrocknung bei Raumtemperaturen oder nur wenig erhöhten Temperaturen genutzt werden kann. Soweit die Vernetzung bei relativ niedrigen Temperaturen ein Bindemittelgemisch für einen ausreichend 10 chemisch stabilen Überzug gewährleistet, ist ein Einbrennen bei meistens hoher Temperatur nicht unbedingt erforderlich. Das Einbrennen eines thermisch vernetzenden Polymersystems kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 320 °C durchgeführt werden. Es kann auch eine thermische Vernetzung mit einer radikalisch initiierten Vernetzung kombiniert werden, was insbesondere hilft, 15 besonders hohe Vernetzungsgrade zu erzeugen. Insbesondere eine thermische Nachvernetzung nach der radikalisch initiierten Vernetzung ist hierbei vorteilhaft. Dem Fachmann sind die Vernetzungsarten, ihre Kombination und die ihr zugrundeliegenden Polymersysteme ausreichend bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gleitfähigen, sehr weichen oder 20 weichen Partikel B wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden. Denn es ist vorteilhaft, wenn die Partikel des Graphits oder/und die Aggregate aus vielen zusammenhängenden bzw. zusammengebackenen Einzelteilchen in ihrer Größe, die vorzugsweise deutlich größer ist als die der 25 elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, halbwegs, weitgehend oder gänzlich erhalten bleiben und möglichst nur zum Untermischen geringfügig an Größe verlieren. Vorteilhaft ist, wenn auch diese Partikel möglichst homogen insbesondere im organischen Bindemittelsystem verteilt werden. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann auf Bändern, Blechen, Teilen und 30 Verbundkomponenten aus mindestens zwei Teilen, die z.B. durch Clinchen, Kleben oder/und Schweißen verbunden sind, erfolgen. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere auf den schnell laufenden

Bandanlagen wie z.B. Verzinkungsanlagen oder/und Coil-Coating-Anlagen, auf Tafelblechanlagen bzw. in der Teilefertigung, in der Montage bzw. im Reparaturbereich erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner als die durchschnittliche Dicke des Überzuges sein. Vorteilhafterweise liegt der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von  $\pm 3 \mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von  $\pm 2 \mu\text{m}$ , im Bereich von  $\pm 1 \mu\text{m}$ , um die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen 5 Schweißprimerbeschichtung, mikroskopisch gemessen mit an einem Querschliff. Besonders bevorzugt ist, daß dieser Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  etwas kleiner ist ( $d_{99}$  bis zu 2,5, 1,5 oder 0,8  $\mu\text{m}$  kleiner) als die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen 10 Schweißprimerbeschichtung.

Es ist bevorzugt, daß bei einer mittleren Dicke der erfindungsgemäßen 15 Schweißprimerbeschichtung von z.B. 8  $\mu\text{m}$  der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 10 bis 5  $\mu\text{m}$  liegt und bei z.B. 6  $\mu\text{m}$  Dicke der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 8 bis 3  $\mu\text{m}$  liegt ( $d_{99} + 2$  bzw. - 3  $\mu\text{m}$  bzw.  $d_{99} + 1$  bzw. - 2  $\mu\text{m}$ ). Der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, 20 harten Partikel A ist vorzugsweise geringfügig kleiner als die mittlere Dicke des trockenen gehärteten Überzuges.

Die erfindungsgemäße Beschichtung weist bei Messung des Durchgangswiderstandes eines einseitig mindestens mit einer Schweißprimerschicht versehenen und ggf. auch vorher mit z.B. Zink oder/und 25 einer Vorbehandlung beschichteten Bleches mit einer Laborapparatur entsprechend DVS-Merkblatt 2929 vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens 100  $\text{m}\Omega$  auf, besonders bevorzugt von höchstens 65  $\text{m}\Omega$ , ganz besonders bevorzugt von höchstens 30  $\text{m}\Omega$ . Vorzugsweise gelten diese Angaben auch für zweiseitig beschichtete Bleche.

30 Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung auf einem Stahlblech so korrosionsbeständig ist, daß mindestens 10, vorzugsweise

mindestens 16, besonders bevorzugt mindestens 20, ganz besonders bevorzugt mindestens 22 Zyklen eines Korrosionsschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 ohne Auftreten von Rotrost überstanden werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das auf die Unterlage aufgetragene  
5 Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt werden, um  
einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden.  
Bei einem Gehalt an nachvernetzenden Verbindungen kann hiermit aufgrund  
thermischer Anregung auch noch eine stärkere Nachvernetzung erzielt werden,  
insbesondere, wenn vorher eine Vernetzung mit radikalischer Strahlung,  
10 insbesondere UV-Strahlung, initiiert wurde. Die Pigmentierung liegt in der  
polymeren Matrix gut verteilt vorzugsweise vor. Darüber hinaus ist es bevorzugt,  
wenn der Vernetzungsgrad der polymeren Matrix mindestens 70 % beträgt,  
vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %. Der  
Vernetzungsgrad kann bei thermisch härtenden Polymersystemen zum Teil auch  
15 über die Einbrenntemperatur und -dauer oder/und über den Gehalt an  
Katalysatoren eingestellt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Überzug mit einer Dicke von  
weniger als 10 µm, insbesondere von weniger als 8 µm, vorzugsweise von weniger  
als 6 µm und besonders bevorzugt von weniger als 4 µm hergestellt werden,  
20 gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gemisch frei oder im  
wesentlichen frei sein von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von  
PTFE, Silicon oder/und Öl, frei sein von anorganischen oder/und organischen  
Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie z.B. Arsen, Blei,  
25 Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel. Vorzugsweise werden alle oder  
die meisten dieser Substanzen nicht absichtlich zugegeben. Säuren könnten u.U.  
die Wasseraufnahme des Überzugs erhöhen. Organische Korrosionsinhibitoren  
sollten nicht überdosiert zugesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Unterlage aus mindestens einem  
30 Metall oder/und mindestens einer Legierung bestehen und gegebenenfalls  
vorbeschichtet sein und insbesondere aus einem Blech aus Aluminium, aus einer

Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl bestehen wie z.B. Automobilstählen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht werden. Die

5 mindestens eine Vorbehandlungsbeschichtung kann hierbei insbesondere eine sein auf Basis von oder mit einem Gehalt an jeweils mindestens einer Silicium-, Titan- oder/und Zirkoniumverbindung, auf Basis einer Komplexfluoridverbindung wie z.B. auf Basis  $TiF_6$ , auf Basis einer Phosphatierung, auf Basis einer alkalischen Passivierung wie mit einem Gehalt an mindestens einem Metalloxid wie z.B. eine  
10 Passivierung auf Basis von Aluminium- Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinkoxid oder/und auf Basis einer Polymer, feinste Partikel und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung von mindestens einem IIIB/IVB-Element wie z.B. La, Y, Lanthanide wie Ce usw., Ti, Zr, Hf oder/und Phosphat enthaltenden Vorbehandlungsbeschichtung.

15 Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen Überzug hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Gemisch oder/und hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Der erfindungsgemäße Überzug kann als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung  
20 beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer Hohlräumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau, verwendet werden.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

25 Die folgenden Beispiele (B) und Vergleichsbeispiele (VB), die in den Tabellen wiedergegeben sind, erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Gemisches, Verfahrens und Überzuges.

Die Versuche für die erfindungsgemäßen Beispiele und für die Vergleichsbeispiele wurden weitgehend mit den in der Lackindustrie üblichen Rohstoffen, Aggregaten

und Verfahrensschritten durchgeführt, wenn von einzelnen Pigmenten und einzelnen Mahlverfahren abgesehen wird.

Bei der Herstellung der Gemische wurden alle Bindemittel vorgelegt, mit organischem Lösemittel oder/und Wasser verdünnt, anschließend die Additive und 5 die Korrosionsschutzpigmente D zugesetzt und das vorliegende Gemisch vermahlen. Danach wurden die gegebenenfalls bereits gesondert gemahlenen Partikel A, B bzw. D zugegeben und gründlich mit einem Dissolver dispergiert. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen wurden die Phosphide vor der Zugabe zu dem 10 Gemisch gesondert stark gemahlen, so daß der Durchgangswert  $d_{99}$  der Partikelgrößenverteilung bei Eisenphosphid 4  $\mu\text{m}$  und bei Manganphosphid 3,5  $\mu\text{m}$  betrug. Die Partikel von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zeigten einen Durchgangswert  $d_{99}$  der Partikelgrößenverteilung von etwa 8,5  $\mu\text{m}$ . Mit Wasser oder/und organischem Lösemittel wurde schließlich die Viskosität auf eine Durchlaufzeit im Durchlaufbecher im Bereich von 30 bis 60 s nach ISO/2431 (5 mm) eingestellt. Der 15 Auftrag dieses Gemisch erfolgte mittels Laborcoater oder Aufziehrakel auf feuerverzinkte bzw. elektrolytisch verzinkte, danach vorbehandelte Bleche von weniger als 1 mm Dicke. Die derart beschichteten Bleche wurden bei 80 °C getrocknet und im Falle thermisch vernetzender Systeme bei Temperaturen von Probe zu Probe unterschiedlich im Bereich von 160 bis zu 300 °C eingebrannt. Im 20 Falle von strahlungshärtenden Systemen wurde die Härtung mit UV-Strahlung initiiert. Die nachvernetzende Verbindung wurde gegebenenfalls unmittelbar vor dem Beschichten zugesetzt und durch Erhitzen auf Temperaturen von ca. 100 °C zur weiteren Vernetzung angeregt.

Die Zusammensetzungen in den Tabellen 1 und 4 sind berechnet auf 100 25 Gewichtsteile aus den Feststoffgehalten der verschiedenen Zusätze einschließlich zugesetztem Wasser und organischem Lösemittel (Naßlack). Die Tabellen zeigen die Vielfalt von Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Bindersystemen und unterschiedlichen Pigmentarten und -anteilen auf. Tabelle 2 gibt die Eigenschaften der mit den Gemischen der Tabelle 1 hergestellten Überzüge wieder. Tabelle 3 30 variiert ausgehend von einzelnen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Tabelle 1 die Partikelgrößenverteilungen der Partikel A, B oder/und C und zeigt hierzu die Eigenschaften der mit diesen Gemischen hergestellten Überzüge auf.

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments gemessen, wobei unter Zugabe einer Stichprobe der zu messenden Partikel und von ein bis zwei kleinen Tropfen Tensidgemisch (Pril®) zu deionisiertem Wasser eine Suspension eingestellt wurde, wobei diese Suspension 5 zusätzlich unter Ultraschalleinwirkung mit der im Gerät eingebauten Ultraschallquelle zuerst von ca. 80 % Intensität über ca. 5 s und danach von ca. 30 % Intensität über ca. 25 s dispergiert wurde. Zur Einstellung der Suspension und zur Messung wurde eine Pumpeneinstellung von ca. 50 % und eine Rührereinstellung von ca. 40 % gewählt, und die Messung erfolgte in der 10 Einstellung "obscuration" (ca. 20 %).

An erfindungsgemäßen Proben und an einer Vergleichsprobe wurden Rauheitsmessungen mit einem Perthometer der Fa. Mahr vom Typ S8P und mit einem Taster RFHTB/250 mit einer Meßstrecke von 4 mm, einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/s und einem Cut-off von 0,8 mm an jeweils 15 fünf Meßstrecken von 4 mm Meßlänge entsprechend DIN 4768 und DIN 4771 vorgenommen, um die Rauheitswerte zu bestimmen und zu mitteln. Es wurden die Rauheitswerte der Tabelle 4 ermittelt: Mittenrauhwert  $R_a$ , gemittelte Rauhtiefe  $R_{3z}$  und maximale Einzelrauhtiefe  $R_{max}$ .

Darüber hinaus wurde an einseitig beschichteten Proben auch der elektrische 20 Durchgangswiderstand (Einzelblechmessung) mittels einer Laborapparatur nach DVS-Merkblatt 2929 (Deutscher Verband für Schweißtechnik e.V., August 1985) bestimmt. Hierbei wurden bei Raumtemperatur zwei Elektroden aus Sauerstoff-freiem Kupfer von 20 mm Durchmesser und von einem Ballenradius  $r = 300$  mm von oben bzw. unten senkrecht auf das einseitig oder ausnahmsweise beidseitig 25 beschichtete Blech geführt, mit 7,5 kN Schließkraft angepreßt und über 2 s mit Gleichspannung bei 10 A Stromstärke gemessen. Die Messung des Durchgangswiderstandes erfolgte an mindestens 10 Stellen, wobei aus den Meßwerten Mittelwerte gebildet wurden.

Die Versuche zeigen, daß die Optimierung der erfindungsgemäßen Beschichtung 30 zwischen Umformbarkeit, Verschleißarmut beim Umformen, chemischer Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit beim Widerstandsschweißen

keineswegs einfach ist. Während die Zusätze an Partikel B bzw. z.B. an Zink die Umformbarkeit verbessern helfen, kann gerade ein Gehalt an metallischen Partikeln C die Korrosionsbeständigkeit deutlich heruntersetzen. Die jeweilige elektrische Leitfähigkeit und die Anteile der Partikel A, B und C bestimmen die 5 Schweißbarkeit wesentlich mit.

Tabelle 1: Zusammensetzung der erfundungsgemäßen Beispiele bzw. der Vergleichsbeispiele, berechnet auf Feststoffgehalte

Beispiele, Vergleichsbeispiele	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	VB 9	VB 10	VB 11	VB 12
<b>thermische Bindemittel</b>												
1.a. Wässrige Emulsion eines Epoxidharzes „Typ 7“ (Bisphenol A)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
1.b. Wässrige Emulsion eines flexibilisierten Epoxidharzes „Typ 1“	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
1.c. Wässrige Emulsion eines HDI-Isocyanates, verkappt	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
<b>Additive</b>												
2.a. Polysiloxan	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
2.b. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>elektrisch leitfähige bzw. gleitfähige Pigmente</b>												
3.a. Eisenphosphid	57,50	51,00	50,00	54,00	55,00	52,50	-	-	-	-	60,00	-
3.b. Manganphosphid; * = $\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	* 4,00	-	-	-	-	56,50	54,00	-	-	-	60,00
3.c. Aluminium	-	-	-	-	-	-	-	-	56,50	55,00	-	-
3.d. Graphit	1,00	2,50	5,00	1,00	-	-	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-
3.e. Molybdändisulfid	-	-	-	2,50	2,50	5,00	-	2,50	-	2,50	-	-
<b>Korrosionsschutzpigmente</b>												
4.a. mit Kalziumionen modifiziertes Silicatpigment	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
<b>Lösemittel</b>												
5.a. VE-Wasser	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
5.b. Gesamtgehalt org. Lösemittel	16,05	17,05	19,55	17,05	17,05	17,05	17,05	17,05	17,05	16,05	19,55	19,55

Beispiele, Vergleichsbeispiele	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	VB 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24
<b>thermische Bindemittel</b>												
1.a. Halbfestes Ester-Epoxidharz	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
1.b. Polyester, Weichharz	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
1.c. Emulgiertes HDI, verkappt	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25
<b>Additive</b>												
2.a. Polysiloxan	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2.b. Dibutylzinnlaurat (DBTL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>elektrisch leitfähige bzw. gleitfähige Pigmente</b>												
3.a. Eisenphosphid	56,50	47,00	50,00	54,00	55,00	52,50	-	-	-	-	70,00	-
3.b. Manganphosphid; * = $\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	* 8,00	-	-	-	-	57,50	54,00	56,50	55,00	-	70,00
3.c. Aluminium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,50
3.d. Graphit	1,00	2,50	5,00	1,00	-	-	-	1,00	1,00	-	-	-
3.e. Molybdänsulfid	-	-	-	2,50	2,50	5,00	-	-	2,50	5,00	-	-
<b>Korrosionsschutzpigmente</b>												
4.a. mit Kalziumionen modifiziertes Silicatpigment	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	-	-
<b>Lösemittel</b>												
5.a. VE-Wasser	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.b. Gesamtgehalt org. Lösemittel	21,20	21,20	23,70	21,20	21,20	21,20	23,70	18,70	18,70	13,20	13,20	13,20



5.b. VE-Wasser	22,50	21,50	22,50	22,50	24,00	22,50	22,50	22,50	22,50	20,00	14,50	14,50
<b>Beispiele, Vergleichsbeispiele</b>	<b>B 37</b>	<b>B 38</b>	<b>B 39</b>	<b>B 40</b>	<b>B 41</b>	<b>B 42</b>	<b>B 43</b>	<b>VB 44</b>	<b>VB 45</b>	<b>VB 46</b>	<b>B 47</b>	<b>VB 48</b>

**thermische Bindemittel**

1.a. Halbfestes Ester-Epoxidharz	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
1.b. Polyester, Weichharz	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
1.c. Emulgiertes HDI, verkappt	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25

**Additive**

2.a. Polysiloxan	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2.b. Dibutylzimndilaurat (DBTL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

**elektrisch leitfähige bzw. gleitfähige Pigmente mit Zink-Gehalten**

3.a. Eisenphosphid	28,00	34,50	45,50	45,00	45,00	45,00	-	-	-	-	35,00	70,00
3.f. Zink	28,00	22,50	11,50	11,00	10,00	10,00	65,00	65,00	65,00	65,00	35,00	-
3.d. Graphit	-	-	-	1,00	2,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00	-	-
3.e. Molybdändisulfid	-	-	-	-	-	1,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	-

**Korrosionsschutzpigmente**

4.a. mit Kalziumionen modifiziertes Silicatpigment	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	-	-	-	-	2,00	-	-
--	------	------	------	------	------	---	---	---	---	------	---	---

**Lösungsmittel, organisch**

5.a. Gesamtgehalt org. Lösungsmittel	25,20	24,20	24,20	24,20	24,20	17,70	17,70	16,70	14,70	12,70	13,70
--------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßigen Überzüge bei Variation der Schichtzusammensetzung, bei 160°C PMT

Eigenschaften	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
Trockenfilmdicke in $\mu\text{m}$	5	5	5	5	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	gering	sehr gering	sehr gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,2	9,0	8,6	8,8	9,0	8,4	7,8	8,4
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	60/40	50/50	40/60	50/50	50/50	40/60	30/70	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse	keine	keine
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	besonders gering	besonders gering	besonders gering	besonders gering	gering	gering	gering

Eigenschaften	VB 9	VB 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	B 15	B 16
Trockenfilmdicke in $\mu\text{m}$	5	5	5	5	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	sehr gering	sehr gering	sehr hoch	gering	hoch	hoch	hoch	hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	8,6	8,5	8,8	7,8	9,4	9,0	8,4	8,2
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schälfest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	40/60	40/60	60/40	20/80	50/50	50/50	30/70	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	Risse	Risse	keine	Risse	keine	keine	Risse	Risse
Fehlstellen beim Verpressen	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	keine	keine	keine	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	hoch	hoch	gering	gering	gering	sehr gering

Eigenschaften	B 17	B 18	VB 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24
Trockenfilmdicke in $\mu\text{m}$	5	5	5	5	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr hoch	sehr gering	sehr gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,0	7,9	6,9	7,2	6,6	6,2	9,0	5,6
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	sehr hoch	gering
Verklebbarkeit durch Schäfte mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	40/60	30/70	30/70	30/70	20/80	20/80	50/50	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	Risse	Risse	Risse	Risse	keine	Risse
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	starkes Ablösen	leichtes Ablösen	starkes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	sehr gering	hoch	gering	gering	hoch	hoch	hoch

Eigenschaften	VB 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	VB 32
Trockenfilmdicke in µm	5	5	5	5	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	gering	sehr gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,4	9,2	8,9	8,5	8,7	8,8	8,5	6,6
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	50/50	50/50	40/60	30/70	40/60	50/50	30/70	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	keine	Risse	keine	keine	Risse	Risse
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	leichtes Ablösen	keine	keine	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	hoch	gering	sehr gering	gering	sehr gering	sehr gering	gering	gering





Tabelle 3: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Überzüge bei Variation der Partikelgrößen auf Basis von bestimmten Gemischen.

Eigenschaften	B 49	B 50	VB 51	VB 52	B 53	B 54	VB 55	VB 56	B 57	B 58	VB 59	VB 60
Zusammensetzung	Gemisch nach B 1											Gemisch nach B 26
Anteil el. leitfähiger Partikel in Gew.-%	57,50	57,50	57,50	57,50	56,50	56,50	56,50	56,50	55,00	55,00	55,00	55,00
$d_{95}$ el. leitfähige Partikel, $\mu\text{m}$	4	6	12	16	4	6	12	16	4	6	12	16
$d_{50}$ el. leitfähige Partikel, $\mu\text{m}$	1,5	2	3	3,5	1,5	2	3	3,5	1,5	2	3	3,5
$d_{10}$ el. leitfähige Partikel, $\mu\text{m}$	0,6	0,7	0,9	1,0	0,6	0,7	0,9	1,0	0,6	0,7	0,9	1,0
Anteil gleitfähige Partikel in Gew.-%	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$d_{95}$ gleitfähige Partikel, $\mu\text{m}$	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$d_{50}$ gleitfähige Partikel, $\mu\text{m}$	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Trockenfilmdicke in $\mu\text{m}$	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,2	9,4	9,6	9,6	9,4	9,6	9,6	9,6	9,2	9,6	9,6	9,6
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	gering	gering	hoch	hoch	gering	gering	hoch	hoch	gering	gering
Verklebbarkeit durch Schälb- test mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	60/40	60/40	60/40	70/30	50/50	50/50	60/40	60/40	50/50	60/40	60/40	60/40

Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	leichte Kratzer	starke Kratzer	keine	keine	leichte Kratzer	starke Kratzer	keine	keine	leichte Kratzer	starke Kratzer
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	keine	keine	leichtes Ablösen	starkes Ablösen	keine	keine	starkes Ablösen	starkes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	hoch	sehr hoch	gering	gering	hoch	sehr hoch	gering	gering	hoch	sehr hoch



	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
Verklebbarekeit durch Schälfest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	keine	keine	leichte Kratzer	starke Kratzer	keine	keine	leichte Kratzer	starke Kratzer	keine	keine	keine	keine
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	leichtes Ablösen	starkes Ablösen	keine	keine	leichtes Ablösen	starkes Ablösen	keine	keine	keine	keine
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	hoch	sehr hoch	sehr gering	gering	hoch	sehr hoch	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	hoch	sehr hoch	sehr gering	gering	hoch	sehr hoch	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering

**Tabelle 4:** Meßergebnisse an beschichteten Blechen je nach Substrat und Beschichtung. SPS = Schweißprimerschicht. DW = Durchgangswiderstand. DWs = Standardabweichung der Durchgangswiderstands-Meßreihe.

	B 73	B 74	VB 75	B 76	B 77	B 78	B 79	B 80	B 81	B 82
Substrat	Al	Al	Al	Stahl						
Blechdicke mm	1,2	1,2	1,2	1,45	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Zinkschicht	-	-	-	ZE						
Vorbehand- lungsschicht	Komplex- fluoride	Komplex- fluoride	Komplex- fluoride	Komplex- fluorid-P.						
SPS-Auftrag	einseitig	einseitig	einseitig	zweiseitig	zweiseitig	einseitig	einseitig	einseitig	einseitig	einseitig
SPS Dicke $\mu\text{m}$	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SPS Partikel A Gew.-%	55 Fe- Phosphid	50 Fe- Phosphid	0	55 Fe- Phosphid	55 Fe- Phosphid	30 Fe- Phosphid	40 Fe- Phosphid	55 Fe- Phosphid	55 Fe- Phosphid	55 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SPS Partikel B Gew.-%	0,2 Graphit	5 Graphit	10 Graphit	1 Graphit	1 Graphit	1 Graphit, 25 Zink	1 Graphit, 15 Zink	2,5 MoS <sub>2</sub>	1 Graphit	
SPS Partikel D Gew.-%	2,5 Ca- Silicat	2,5 Ca- Silicat	2,5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	3 Ca- Silicat	3 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat
DW m $\Omega$	4,8	54,7	48,6	5,6	6,3	5,7	3,3	13,6	16,9	26,6
DWs m $\Omega$ , $\pm$	0,5	8,4	7,8	0,2	0,5	0,9	0,6	4,2	9,4	2,1
R <sub>a</sub> $\mu\text{m}$	0,65	0,70	0,71	0,66	0,73	0,86	1,02	0,92	0,79	0,85
R <sub>3z</sub> $\mu\text{m}$	3,67	3,88	3,75	3,60	3,96	4,64	5,52	5,05	4,14	4,26
R <sub>max</sub> $\mu\text{m}$	4,86	5,65	5,49	5,32	7,14	6,87	7,66	7,26	6,00	6,46
Umformbarkeit	n.b.	n.b.	n.b.	weniger gut	weniger gut	gut bis sehr gut	gut bis sehr gut	gut	weniger gut	gut
Schweißbarkeit	n.b.	n.b.	n.b.	gut bis sehr gut	gut bis sehr gut	gut bis sehr gut	sehr gut	weniger gut	weniger gut	befriedi- gend

### Patentansprüche

1. Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie mindestens ein Bindemittel und jeweils mindestens einen Vernetzer oder/und einen Photoinitiator sowie gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine nachvernetzende Verbindung, ein Additiv, ein Korrosionsschutzpigment D, einen nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitor, ein organisches Lösemittel oder/und Wasser enthält, wobei A, B und C wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Pigmente sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 99,5 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und daß die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments weniger als 10  $\mu\text{m}$  beträgt.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) zur Summe der gesamten Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C + D) 30 bis 99 Gew.-% beträgt.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A eine mittlere

Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,1 bis 2,5  $\mu\text{m}$  aufweist, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$ .

4. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A 5 eine steile Partikelgrößenverteilung aufweist, bei der der Durchgangswert  $d_{99}$  zum Durchgangswert  $d_{10}$  höchstens den Faktor 12 aufweist.

5. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch einen 10 Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  im Bereich von 1 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweist.

6. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist.

15 7. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer ist als die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A.

20 8. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist.

25 9. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist.

10. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der metallischen Partikel oder/und Ruß C bei

der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 0,1 bis 4 größer ist als die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A.

11. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch 10 bis 5 80 Gew.-% und der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch 0,1 bis 16 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack beträgt.
12. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an metallischen Partikeln oder/und Ruß C im Gemisch 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack beträgt.
13. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist.
14. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  im Bereich von 0,03 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist.
15. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Substanzen auf Basis von Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und daß gegebenenfalls weitere metallische Partikel oder/und Ruß C enthalten sind ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinnhaltigen Legierungen.

16. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 30 Gew.-% der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, 5 Zink oder/und Zinn sind.

17. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdän-haltigem 10 Sulfid oder/und Wolfram-haltigem Sulfid.

18. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 0,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthält, vorzugsweise nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein 15 Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften.

19. Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 18 auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage 20 aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen sehr weichen oder weichen Partikel B wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden.

25 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A für sich vermahlen werden.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß beim Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorwiegend das Überkorn zerkleinert wird, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung 30 entsteht.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikelgrößendurchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner ist als die durchschnittliche Dicke des Überzuges.

5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingearbeitet, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt wird, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden.

10 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 µm, insbesondere weniger als 8 µm, vorzugsweise weniger als 6 µm und besonders bevorzugt von weniger als 4 µm hergestellt wird, gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.

15 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch frei oder im wesentlichen frei ist von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Silicon oder Öl, anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel.

20 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung besteht und ggf. vorbeschichtet ist, insbesondere aus einem Blech bestehend aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl wie z.B. Automobilstählen.

25 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht wird.

29. Polymere und anorganische Partikel enthaltender, elektrisch leitfähiger Überzug hergestellt mit einem Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 18 oder/und hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 28.

30. Verwendung des Überzugs nach Anspruch 29 als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04057

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K3/22 C08K3/08 C09D5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 309 286 A (POLYPLASTICS CO) 29 March 1989 (1989-03-29) claims 1,4,5; examples 1-10 ---	1-29
Y	US 3 175 991 A (MORRIS LEVINE ET AL) 30 March 1965 (1965-03-30) column 1, line 49 -column 1, line 56; claims 1,9,10; examples 5-10	1-29
X	column 1, line 12 - line 56 column 5, line 16 -column 5, line 60 column 6, line 64 -column 7, line 18 ---	30
Y	US 5 750 249 A (WASOWICZ ANDREW M ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claims 1,6,7,13-17,20,38 ---	1-29
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report
28 August 2003	03/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Feldmann, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04057

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 328 047 A (EMERSON & CUMING INC) 16 August 1989 (1989-08-16) page 2, line 31 - line 33; claims 1-3,6,9,14,15; example 1 page 3, line 42 -page 3, line 49 ---	1-30
X	US 6 284 817 B1 (BENNINGTON LESTER D ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 1, line 9 - line 13; claims 1-21; table 1 column 4, line 40 - line 43 column 5, line 8 - line 31 column 9, line 24 - line 62 column 10, line 5 -column 11, line 7 ---	1-29
X	US 5 855 820 A (CHAN MAN-SHEUNG ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) column 3, line 38 - line 64; claims 1-4,7 column 4, line 25 -column 5, line 19; example 1 ---	1-29

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04057

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0309286	A	29-03-1989	JP	1085263 A	30-03-1989
			JP	1894754 C	26-12-1994
			JP	6018911 B	16-03-1994
			BR	8805560 A	05-06-1990
			CN	1032447 A ,B	19-04-1989
			EP	0309286 A2	29-03-1989
			KR	9104820 B1	13-07-1991
			US	5071593 A	10-12-1991
US 3175991	A	30-03-1965	AT	249826 B	10-10-1966
			FR	1325664 A	03-05-1963
			GB	974897 A	11-11-1964
US 5750249	A	12-05-1998	US	5175056 A	29-12-1992
			AU	8437191 A	31-12-1991
			EP	0532707 A1	24-03-1993
			JP	2886340 B2	26-04-1999
			JP	6500826 T	27-01-1994
			WO	9118740 A1	12-12-1991
			US	5286416 A	15-02-1994
			US	5399432 A	21-03-1995
EP 0328047	A	16-08-1989	US	4896250 A	23-01-1990
			BR	8900640 A	10-10-1989
			EP	0328047 A1	16-08-1989
			JP	2004873 A	09-01-1990
US 6284817	B1	04-09-2001	EP	0892978 A1	27-01-1999
			JP	2001503471 T	13-03-2001
			WO	9835360 A1	13-08-1998
US 5855820	A	05-01-1999	DE	69810743 D1	20-02-2003
			EP	0917155 A1	19-05-1999
			JP	3068067 B2	24-07-2000
			JP	11242912 A	07-09-1999
			TW	442522 B	23-06-2001

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04057

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K3/22 C08K3/08 C09D5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08K C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 309 286 A (POLYPLASTICS CO) 29. März 1989 (1989-03-29) Ansprüche 1,4,5; Beispiele 1-10 ---	1-29
Y	US 3 175 991 A (MORRIS LEVINE ET AL) 30. März 1965 (1965-03-30) Spalte 1, Zeile 49 -Spalte 1, Zeile 56; Ansprüche 1,9,10; Beispiele 5-10 Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 56 Spalte 5, Zeile 16 -Spalte 5, Zeile 60 Spalte 6, Zeile 64 -Spalte 7, Zeile 18 ---	1-29
X	US 5 750 249 A (WASOWICZ ANDREW M ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) Ansprüche 1,6,7,13-17,20,38 ---	30
Y	---	1-29
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendeadatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 2003	03/09/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Feldmann, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04057

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 328 047 A (EMERSON & CUMING INC) 16. August 1989 (1989-08-16) Seite 2, Zeile 31 - Zeile 33; Ansprüche 1-3,6,9,14,15; Beispiel 1 Seite 3, Zeile 42 -Seite 3, Zeile 49 ---	1-30
X	US 6 284 817 B1 (BENNINGTON LESTER D ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 13; Ansprüche 1-21; Tabelle 1 Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 43 Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 31 Spalte 9, Zeile 24 - Zeile 62 Spalte 10, Zeile 5 -Spalte 11, Zeile 7 ----	1-29
X	US 5 855 820 A (CHAN MAN-SHEUNG ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 64; Ansprüche 1-4,7 Spalte 4, Zeile 25 -Spalte 5, Zeile 19; Beispiel 1 -----	1-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0309286	A	29-03-1989		JP 1085263 A JP 1894754 C JP 6018911 B BR 8805560 A CN 1032447 A ,B EP 0309286 A2 KR 9104820 B1 US 5071593 A		30-03-1989 26-12-1994 16-03-1994 05-06-1990 19-04-1989 29-03-1989 13-07-1991 10-12-1991
US 3175991	A	30-03-1965		AT 249826 B FR 1325664 A GB 974897 A		10-10-1966 03-05-1963 11-11-1964
US 5750249	A	12-05-1998		US 5175056 A AU 8437191 A EP 0532707 A1 JP 2886340 B2 JP 6500826 T WO 9118740 A1 US 5286416 A US 5399432 A		29-12-1992 31-12-1991 24-03-1993 26-04-1999 27-01-1994 12-12-1991 15-02-1994 21-03-1995
EP 0328047	A	16-08-1989		US 4896250 A BR 8900640 A EP 0328047 A1 JP 2004873 A		23-01-1990 10-10-1989 16-08-1989 09-01-1990
US 6284817	B1	04-09-2001		EP 0892978 A1 JP 2001503471 T WO 9835360 A1		27-01-1999 13-03-2001 13-08-1998
US 5855820	A	05-01-1999		DE 69810743 D1 EP 0917155 A1 JP 3068067 B2 JP 11242912 A TW 442522 B		20-02-2003 19-05-1999 24-07-2000 07-09-1999 23-06-2001